

機関番号：11301

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2009～2010

課題番号：21860011

研究課題名（和文） 低環境負荷型アルミドロス合成・利用システムの構築

研究課題名（英文） Establishment of aluminum-dross making system

研究代表者

平木 岳人 (HIRAKI TAKEHITO)

東北大学・大学院環境科学研究科・助教

研究者番号：60550069

研究成果の概要（和文）：

アルミニウムメーカーから発生するアルミドロスからメタルを回収したときに発生する残渣（アルミドロス残渣）について、構成相、構成元素、形状などの詳細な分析を行った。アルミドロス残渣はスピネル酸化物を主成分とし、メタルの回収方法によって窒化物を含有量が大きく異なることがわかった。アーク炉にて処理したアルミドロス残渣は窒化物を比較的多く含有しており、資源化の対象として好材料と言える。

研究成果の概要（英文）：

The proposed process can reduce 30% of metallic aluminum loss in comparison with the conventional process. And the generated dross is 80% of aluminum nitride as an ammonia resource. By using this aluminum nitride, we can make ammonia with only industrial water. It requires 0.22% energy input in comparison with present process.

交付決定額

（金額単位：円）

| | 直接経費 | 間接経費 | 合計 |
|---------|-----------|---------|-----------|
| 2009 年度 | 1,080,000 | 324,000 | 1,404,000 |
| 2010 年度 | 980,000 | 294,000 | 1,274,000 |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 年度 | | | |
| 総計 | 2,060,000 | 618,000 | 2,678,000 |

研究分野：工学

科研費の分科・細目：リサイクル工学

キーワード：低環境負荷、資源化、アルミドロス、アンモニア、水酸化アルミニウム、ゼオライト、コプロダクション、システム解析

1. 研究開始当初の背景

年間総需要 400 万 t の Al 産業からは、その 10%にあたる 40 万 t ものドロスが発生する。ドロスは Al 溶解時の大気接触により生成する酸化物 (Al₂O₃) が主成分であり、メタル Al、窒化物 (AlN)、その他 (MgAl₂O₄ など) から構成されるが、その生成機構など詳細は明らかでない。ドロスは除去時に混入するメタル Al を回収するため再度溶解するが、メタル含有率が約 20%を下回ると採算な

どの理由から廃棄され、その量は発生量の半数である約 20 万トンに上る。さらに 10～25%含まれる窒化物が雨水など水分との反応によりアンモニアを発生させるため、埋め立てには平均 2.5 万円/t もの処理費が必要となる他、窒素許容量が最大 5%である鉄鋼用脱酸剤の用途幅も狭めている。しかしエクセルギー（有効エネルギー）の観点では、エクセルギーがゼロである安定な酸化物の生成が問題であり、一方の窒化物は水との反応によ

りアンモニアの化学エクセルギー、発熱反応の熱エクセルギーを回収できることから資源として注目すべきである。

従来の技術開発はドロスを発生抑制およびメタル Al 回収に重点が置かれてきたが、多額の設備投資などが原因で実用化には至っていない。また廃棄されるドロスは有効な利用法が見つからず「無害化」に留まっている。提案プロセスは溶解炉の雰囲気制御により、ドロスの主成分を酸化物ではなく窒化物として「資源化」する点で極めて独創的であり、主要なデータベースにおける同様な発案は全く見当たらない。また、得られた合成ドロスのアルカリ処理によりアンモニア・水素（常圧/高圧）・水酸化物を製造できる点を特色としており、水酸化物は、窒素（酸素）供給設備に必要な吸着剤（X型ゼオライト）の原料としても利用可能である。

現在廃棄処分されているドロスの約 60% は酸化物で構成されている（20%メタル Al、10%窒化物）。提案プロセスにより 70%窒化物、20%メタル Al、10%酸化物のドロスを現在の廃棄量と同じ 20 万 t 合成できれば、6 万 t のアンモニア（市場規模：58 億円）、5000 万 Nm³ の水素（45 億円）、38 万 t の水酸化 Al（190 億円）が製造可能となるばかりか、埋め立て処理量は 90%程度削減できる。さらに、溶解 Al 中介在物（主成分：酸化物）の発生抑制により、介在物除去用フラックスの使用量低下が期待できる。過去の研究報告で、10%メタル Al の従来ドロスを用いた水素・水酸化物製造プロセスが環境負荷低減に効果的であることが明らかになっており、提案プロセスは上記の理由からさらに上回る効果があると予想できる。

2. 研究の目的

アルミ産業における新事業確立と環境負荷低減を最終目的として、①炉内雰囲気制御による窒化物高含有ドロスの合成、②合成ドロスを原料としたアンモニア、水素、水酸化物製造、③提案プロセスを中心としたシステムの定量的な環境負荷評価を行い、要素技術および環境問題に関する効果を明らかにする。得られた結果を基に、既存の溶解炉として最も利用されているバーナー付反射炉を対象とした、簡易付帯設備の設置と操業案を提案する。

3. 研究の方法

図 1 にドロス試料作製に用いた装置の概略図を示した。アルミナをつばに、溶湯用アルミニウムとして純度 99.99%のアルミニウムタブレット約 4g を入れ、炉内に設置した。炉の空気孔から窒素または大気を 5dm³/min で流し、炉内雰囲気を置換した。十分置換が行われた後に 750℃まで加熱し、1 時間保持

した。その後、炉の上部から擬似スクラップとしてアルミ缶のエンド材片を約 10g 投入した。投入から 5 分後にフラックスとして塩化ナトリウムおよび炭酸ナトリウムをそれぞれ 0.02g ずつ投入し、アルミナ棒で攪拌した。脱水素プロセスを想定し、アルミナ管から精製窒素を 1dm³/min でアルミニウム中に吹き込み、試料内部に窒素ガスを流通させた。加熱開始から 6 時間後にろっぽを取り出し、空冷した試料を粗粉碎し、得られた粉末をドロス試料とした。

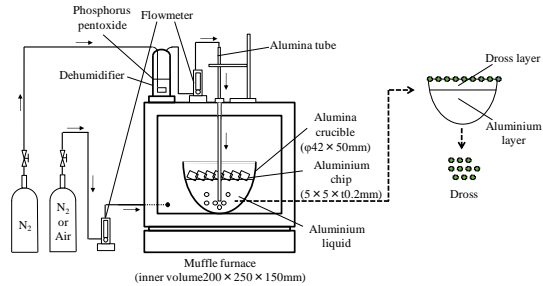


図 1 ドロス合成装置の概要

図 2 にはドロス試料を原料としたアンモニアおよび水素製造装置の概略図を示す。合成したドロスを反応器に投入し、上部から、予め所定の温度に加熱した 1.0mol/dm³の水酸化ナトリウム水溶液 100cm³ を注入した。反応器の温度は恒温槽により調整した。発生したガス中のアンモニアを硫酸で回収し、残存分である水素をシリンダーで回収したシリンダー内のガス体積からドロス試料中の金属アルミニウム含有量を算出した。

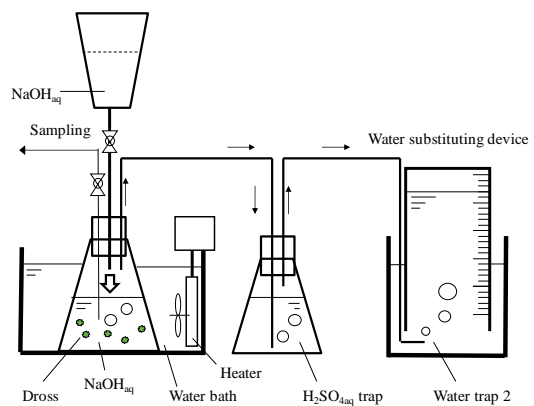


図 2 アルカリ処理装置の概要

4. 研究成果

図 3 にドロス生成実験における溶解前後のろっぽ内試料の重量増加を示す。大気雰囲気

での溶解では、試料の重量増加が 3.0g 増加したのに対し、窒素雰囲気での溶解では試料の重量増加は 1.3g となり、大気雰囲気での溶解と比較して半分以下の増加量であった。ろつぼ内試料の重量増加は、酸素または窒素の反応による酸化物、窒化物の生成、すなわち金属アルミニウムの損失を意味している。結果より、窒素雰囲気での溶解が金属アルミニウムの損失抑制に対して優位であることがわかる。

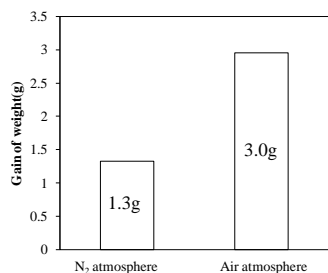


図3 重量増加

図4にアルカリ処理により発生した水素とアンモニアの挙動を示した。図中の Air および N₂ は、ドロスの生成雰囲気をそれぞれ示している。大気雰囲気では生成したドロスからは、窒素雰囲気では生成したドロスの約7倍の水素が発生した。すなわち、大気雰囲気では生成したドロス試料中には、窒素雰囲気では生成したドロスの約4.7倍の金属アルミニウムが含まれていることがわかる。一方、窒素雰囲気では生成したドロスからは、大気雰囲気では生成したドロスから発生した量の約2倍のアンモニアが発生した。すなわち、窒素雰囲気では生成したドロス試料中には、大気雰囲気では生成したドロスの約2倍の窒化アルミニウムが含まれていることがわかる。大気雰囲気では生成したドロスからは、総量 65cm³ のガスが発生し、うち69%が水素、31%がアンモニアであったのに対し、窒素雰囲気では生成したドロスからは10%の水素、90%のアンモニアで構成される総量 50cm³ のガスが得られた。また、いずれのドロスもアンモニアと比較して水素発生反応が迅速に完了しており、発生速度の差を利用して水素とアンモニアを分離することが可能であると推察できる。特に、窒素雰囲気では生成したドロスから得られたガスは、ガス中のアンモニア濃度が高いことから、より分離が容易である。

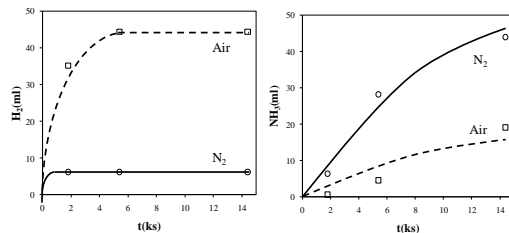


図4 水素とアンモニアの挙動

アルカリ処理の結果から算出したドロス試料の構成組成を図5に示す。窒素雰囲気では生成したドロスは、構成相の実に8割が窒化アルミニウムであり、残りは酸化物が15%、金属アルミニウムが5%であった。酸化物が一部を占めたのは原料として投入した擬似スクラップの表面酸化物層が原因であると考えられる。大気雰囲気では生成したドロスは、窒素雰囲気と比較して金属アルミニウムの割合が多く、酸化や窒化ではなく、混入により金属アルミニウムを損失していることがわかる。

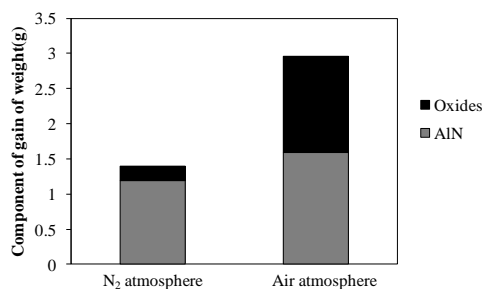


図5 ドロス試料の構成組成

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計1件)

1. T. Hiraki, A. Nosaka, N. Okinaka and T. Akiyama, Synthesis of Zeolite-X from Waste Metals, ISIJ International, 査読有り、34巻、2009年、153-161

[学会発表] (計3件)

1. 平木岳人、中島謙一、竹田修、松八重一代、中村慎一郎、長坂徹也、マグネシウム中不純物除去技術の熱力学、鉄鋼協会環境・エネルギー工学部会 グリーンエネルギーフォーラムシンポジウム「マグネシウムとエネルギー」、2010年9月26日、北海道札幌市

2. 平木岳人、中島謙一、竹田修、松八重一代、中村慎一郎、長坂徹也、マグネシウム合金からの合金成分除去に関する熱力学的解析、日本金属学会 第147回大会、2010年9月26日、北海道札幌市
3. 平木岳人、秋山友宏、長坂徹也、廃棄アルミニウムを原料としたグリーン水素と有価物のコプロダクションシステム、廃棄物資源循環学会東北支部研究発表会、2009年10月16日、宮城県仙台市

[図書] (計0件)

[産業財産権]

○出願状況 (計0件)

○取得状況 (計0件)

[その他]

<http://www.material.tohoku.ac.jp/~kankyo/lab.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

平木 岳人 (HIRAKI TAKEHITO)
東北大学・大学院環境科学研究科・助教
研究者番号：60550069

(2) 研究分担者

(3) 連携研究者